

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**

⑩ **DE 196 30 478 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 30 478.4  
㉑ Anmeldetag: 27. 7. 96  
㉒ Offenlegungstag: 29. 1. 98

㉓ Int. Cl.<sup>8</sup>:

**C 08 J 7/18**

C 08 J 5/18  
C 08 J 3/22  
C 08 L 23/06  
C 08 L 23/12  
C 08 L 23/18  
C 08 L 77/00  
C 08 K 3/04  
C 08 K 3/10  
C 08 K 3/26  
C 08 K 3/36  
C 08 K 3/38

**DE 196 30 478 A 1**

㉔ Anmelder:

Quarzwerte GmbH, 50226 Frechen, DE

㉕ Vertreter:

Godemeyer, T., Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 51491 Overath

㉖ Erfinder:

Fenten, Norbert, Dr., 50189 Elsdorf, DE; Carl, Dieter,  
50354 Hürth, DE

㉗ Entgegenhaltungen:

US 53 40 628  
EP 1 11 357 A1  
World Patents Index Ref.-Nr. 95-400299/51 zu  
JP 07-2 76 575 A;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉘ Verfahren zur Laserbeschriftung von Folien

㉙ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Laserbeschriftung von gefärbten oder ungefärbten Folien mit mindestens einer Deckschicht und einer Basisschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie durch die Deckschicht mit Laserstrahlung bestrahlt wird, wobei die Deckschicht so gewählt wird, daß sie die verwendete Laserstrahlung nicht absorbiert und die Trägerschicht laserbeschriftbar ausgerüstet ist.

**DE 196 30 478 A 1**

DE 196 30 478 A1

## Beschreibung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Laserbeschriftung von gefärbten oder ungefärbten Folien mit mindestens einer Deckschicht und einer Basis-

Gegenwärtig gewinnt die Kennzeichnung von Produktions- und Konsumgütern wachsende Bedeutung. Gegenüber den konventionellen Techniken der Beschriftung wie Bedrucken, Prägen und Etikettieren wird das berührungslose Markieren von Verpackungsfolien oder Formkörpern mit Hilfe von Lasern immer bedeut-

samer, weil es auf einfache Weise auch in laufenden Produktionsprozessen angewandt werden kann. Bei einigen thermoplastischen Kunststoffen, insbesondere den Polyolefinen, Polystyrol und Polyamiden, war es jedoch bisher schwierig, eine Lasermarkierung in ausreichender Schärfe, Lesbarkeit und mit gutem Kontrast zu erzielen. Werden Laser mit geringen Energien verwendet, kommt es entweder zu keiner Beschriftung oder nur zu einer Beschriftung mit schlechtem Kontrast. Werden Laser mit entsprechend höheren Energien verwendet, erfolgt im allgemeinen eine Zersetzung des polymeren Materials, was zu einer Schwarzfärbung führt. Insbesondere die Beschriftung von Folien bereitet große Schwierigkeiten, da hier bei Anwendung von Laserstrahlung mit hohen Energien eine unerwünschte Verkohlung der Folie eintritt, die bis zur Zerstörung der Folie in den bestrahlten Bereichen führen kann.

Somit sind Polyolefine mit den üblichen Laserbeschriftungssystemen für Kunststoffe nicht oder nur unzureichend beschriftbar, da sie einerseits die Wellenlänge des Laserlichts in bestimmten Bereichen nicht absorbieren und andererseits die notwendige Schärfe der Markierung durch Lichtstreuung nicht erreicht wird. Dieser Nachteil führt dazu, daß Polyolefine, die aufgrund ihres Aussehens und ihrer Eigenschaften hervorragend für Verpackungszwecke geeignet sind, nur unzureichend mit Lasertechniken beschriftet werden können. Der Grund hierfür ist, daß die Polyolefinmatrix Laserstrahlen in den typischen Wellenlängen von verwendeten Standardlasern wie 284, 351, 532, 1064 nm nicht oder nur wenig absorbiert. Bei anderen Polymeren, die stärker absorbieren, wird bei diesen Wellenlängen eine thermische Schädigung des Polymers erzeugt, wodurch es zu einer Gravur und zu einer Schwarzfärbung des Materials kommt. Die nachfolgenden Beschriftungsverfahren basieren im wesentlichen auf diesem Effekt.

Die DE A1 39 17 294.5 beschreibt mit Laserlicht beschriftbare Polyolefine. Diese Materialien enthalten als Zuschlagstoff 0,2 bis 4,5 Gew% Kupfer(II)-hydroxidphosphat oder 0,2 bis 2,5 Gew% Molybdän(VI)-oxid. Als Laser wird bevorzugt ein Neodym-YAG-Laser bei einer Wellenlänge von 1064 nm oder ein Excimer-Laser bei Wellenlängen von 308 oder 351 nm verwendet. Mit diesem Verfahren werden auf polymeren Spritzgußteilen schwarze Beschriftungen mit gutem Kontrast erzielt.

Die DE A1 41 36 994 beschreibt thermoplastische Formmassen mit lasersensitiver Pigmentierung, die als Zusatzstoff 0,001 bis 0,199 Gew% Kupfer(II)-hydroxidphosphat enthalten. Dabei werden als Thermoplasten unter anderem auch Polyolefine eingesetzt. Die Laserbeschriftung erfolgt mit Hilfe eines Neodym-YAG-Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 1060 nm. Man erhielt auf Formkörpern aus Polypropylen eine schwarze Beschriftung.

Die EP-B1 0 190 997 beschreibt ein Verfahren zur Laserbeschriftung pigmentierter farbiger Polyolefine. Hierbei werden Kunststoffe wie Polyethylen und Polypropylen zunächst mit anorganischen oder organischen Pigmenten oder polymer-löslichen Farbstoffen eingefärbt, wobei diese Farbmittel bevorzugt im nahen UV- und/oder sichtbaren oder nahen IR- Bereich absorbieren. Anschließend werden diese thermoplastischen Formmassen mit Laserstrahlung beschriftet, wobei das Laserlicht eine Wellenlänge im UV-Bereich (0,25 und 0,38  $\mu\text{m}$ ) und/oder im sichtbaren Bereich und/oder im IR-Bereich (0,78 und 2  $\mu\text{m}$ ) besitzt. Mit dem Verfahren werden bei Polyolefinen schwarze Beschriftungen erzeugt.

EP-A1 0 111 357 beschreibt ein Verfahren zur Laserbeschriftung von Formkörpern aus Polyolefinen durch Bestrahlung mit einem TEA-CO<sub>2</sub>-Laser. Die Intensität des Laserpulses beträgt 333 kW/cm<sup>2</sup>. Das Polyolefin enthält als Zusatzstoff Calciummetasilikate, Aluminiumsilikat oder Kaolin. Mit dem Verfahren wird eine schwarze Beschriftung erzielt.

Aus "Kunststoffe 79 (1989), 11" ist ein Verfahren zur Laserbeschriftung von Polyolefinfolien bekannt, das eine schwarze Markierung ergibt. Dabei wird den Polyolefinen als Zusatzstoff etwa 0,1 Gew% eines Glimmerpigmentes zugegeben, das unter der Bezeichnung Iriodin® (Hersteller: Merck, Darmstadt) im Handel erhältlich ist. Die flachen Glimmerplättchen werden mit einer dünnen Schicht eines Metalloxids mit hoher Brechzahl beschichtet. Im Kunststoff sind die Pigmentplättchen parallel zur Oberfläche orientiert. Trifft ein Laserstrahl auf die Pigmentplättchen, so wird ein Teil des Lichts an den Pigmenten reflektiert, der übrige Teil transmittiert. Durch die Geometrie der Plättchen liegen der einfallende und der reflektierende Lichtstrahl dicht beieinander, so daß im Bereich des Laserlichtstrahls die zur Verfügung stehende Energiedichte erhöht und eine Oberflächenschicht des Kunststoffs carbonisiert wird. Dies ergibt eine kontrastreiche schwarze Markierung.

Verfahren zur Laserbeschriftung von Polyolefinen mit denen eine gute weiße oder graue Beschriftung erzeugt wird sind bisher nur in geringem Maße bekannt. So wird beispielsweise in der DE 195 25 958.0 ein Verfahren zur Herstellung laserbeschrifteter Folien vorgeschlagen, wobei die Folien aus einem Polyolefin bestehen und 0,2 bis 10 Gew% eines Zusatzstoffes enthalten. Als Zusatzstoff wird ein Silikat oder Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 100  $\mu\text{m}$  verwendet. Die so hergestellten Folien werden dann mit Laserstrahlung mit einer Energiedichte von 1 bis 10 J/cm<sup>2</sup> bestrahlt. Mit diesem Verfahren werden kontrastreiche weiße oder hellgraue Beschriftungen erzielt.

Die bisherigen Laserbeschriftungsverfahren aus dem Stand der Technik besitzen den Nachteil, daß sie die Oberflächen der mit Laser beschrifteten Folien verändern. Hierbei werden verschiedene Effekte beobachtet. Es kann durch die Laserbestrahlung zu einem Aufschäumen des Materials kommen. Bei dem Einsatz von Laserstrahlen höherer Energien wird das Material an der Oberfläche abgetragen oder carbonisiert. Es entsteht eine Gravur an der Oberfläche der Folie.

In jedem Fall wird bei der Laserbeschriftung die glatte Oberfläche der Folie nachteilig verändert, und aus diesen Veränderungen ergeben sich zahlreiche Nachteile für die Verwendung der Folien. Zunächst kommt es durch die Aufschäumung oder durch die Gravur zu einer mechanischen Schwächung der Folie. Sie wird spröder und verliert ihre mechanischen Eigenschaften. Da es

bei der Aufschäumung oder der Gravur der Oberfläche der Folie auch zu einer Aufrauung kommt, entsteht an diesen Stellen eine Verschmutzungsneigung an der Foliensoberfläche, was dazu führt, daß die Beschriftungen mit der Zeit unleserlich werden und ihren Kontrast verlieren. Im Verpackungsbereich besteht weiterhin der große Nachteil, daß sich in diese raue Oberflächenschicht auch Bakterien einnisten können, die insbesondere bei Verpackungen von Lebensmitteln unerwünscht sind.

Hinzu kommt, daß eine Beschriftung auf einer offenen rauhen Oberfläche keineswegs verschleißfest ist, sondern mit der Zeit abgetragen werden kann.

Das technische Problem der Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Laserbeschriftung von Folien zu entwickeln, bei dem die oben beschriebenen Nachteile nicht auftreten und insbesondere die Oberflächenschicht der Folie nicht verändert oder aufgeraut wird.

Dieses technische Problem wird gelöst durch ein Verfahren zur Laserbeschriftung von gefärbten oder ungefärbten Folien mit mindestens einer Deckschicht und einer Basisschicht, wobei die Folie durch die Deckschicht hindurch mit Laserstrahlung bestrahlt wird und die Deckschicht so gewählt wird, daß sie die verwendete Laserstrahlung nicht absorbiert und die Trägerschicht laserbeschriftbar ausgerüstet ist. Mehrschichtige Folien sind aus dem Stand der Technik bekannt. Sie können verschiedenartig je nach Verwendungszweck ausgerüstet und durch Koextrusion hergestellt werden.

In bevorzugter Ausführungsform besteht die Deckschicht aus Polymerisaten oder Copolymerisaten des Polyethylens, Polypropylens, Polybuten-1, Polyisobutylen, Poly-4-methylpenten-1, Polyacetylen oder Polyamid. Die Trägerschicht besteht in bevorzugter Weise aus einem Polyolefin und enthält 0,05 bis 10 Gew% eines Zusatzstoffes ausgewählt aus der Gruppe Silikate und Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 100 µm.

In besonders bevorzugter Ausführungsform wird der Zusatzstoff für die Basisschicht ausgewählt aus der Gruppe Siliciumdioxid in kristalliner oder amorpher Form, Glimmer, Feldspat, calcinierter Kaolin, Kaolin, Nephelinsyenit, Talkum, Calciumsilicathydrat, Kieselsäure, pyrogene oder gefällte Kieselsäure, Cristobalit, Diatomeenerde, Kieselgur, Mikro-Glaskugeln oder Gemische derselben.

Zur Laserbestrahlung wird in bevorzugter Weise ein Excimer-Laser, ein Neodym-YAG-Laser oder ein CO<sub>2</sub>-Laser eingesetzt. Excimer-Laser besitzen Wellenlängen im UV-Bereich von 193 bis 351 nm, beispielsweise 196, 248, 308 und 351 nm. Neodym-YAG-Laser finden im sichtbaren und im nahen IR-Bereich Anwendung, beispielsweise bei Wellenlängen von 532 und 1064 nm. Als weiterer Laser, der im Infrarot-Bereich emittiert, ist der CO<sub>2</sub>-Laser zu nennen. Dieser Laser emittiert beispielsweise im fernen IR-Bereich bei Wellenlängen von 10.600 nm bzw. 9.300 nm. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von gepulsten Lasern mit Pulsdauern von 1 bis 1000 ns. Die verwendeten Energiedichten liegen bevorzugt zwischen 1 und 20 J/cm<sup>2</sup>.

Zur Färbung der Folie werden in bevorzugter Weise anorganische oder organische Pigmente oder polymerlösliche Farbstoffe eingesetzt. Der Zusatzstoff für die Basisschicht kann weiterhin im Gemisch mit Polyolefin als Masterbatch eingesetzt werden.

In bevorzugter Weise wird zur Laserbeschriftung ein CO<sub>2</sub>-Laser bei Wellenlängen von 10.600 oder 9.300 nm eingesetzt. Die Folien können mit einer Energiedichte

von 1 bis 10 J/cm<sup>2</sup>, bevorzugt 1 bis 7 J/cm<sup>2</sup> bestrahlt werden.

Fig. 1 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschnitts eines Sprödbuchs einer mehrschichtigen Folie, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde.

Die Fig. 2 zeigt eine REM-Aufnahme eines Sprödbuchs einer laserbeschrifteten Folie des Standes der Technik in Aufsicht.

Die Fig. 3 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschnitts eines Sprödbuchs einer laserbeschrifteten Folie des Standes der Technik.

Als Polyolefine für die Trägerschicht werden bevorzugt solche verwendet, die sich von Alkenen mit 2 bis 10 C-Atomen ableiten. Bevorzugt werden Homo- oder Copolymerisate des Ethylens, Propylens oder Butylens verwendet. Polyethylene können hergestellt werden nach dem Hoch-, Mittel- oder Niederdruckverfahren. Weiterhin können Copolymerisate von Ethylen mit Phenylestern, Acrylestern oder mit Propylen eingesetzt werden. In besonders bevorzugter Weise werden Polyethylen hoher Dichte oder lineares Polyethylen niedriger Dichte eingesetzt. Es können weiterhin auch Polyethylene eingesetzt werden, die übliche Füllstoffe, Stabilisatoren, Antiblockmittel enthalten.

Ein weiteres Polyolefin das in bevorzugter Weise verwendet werden kann, ist Polypropylen, das beispielsweise nach dem Gasphasen-Verfahren unter Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt werden kann. Weiterhin sind Copolymerisate des Propylens zu nennen, die beispielsweise aus Propylenhomopolymerisat und Polypropylenocopolymerisat mit einpolymerisiertem C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alk-1-enen bestehen. Als einpolymerisierte C<sub>2</sub> bis C<sub>10</sub>-Alkene werden beispielsweise Ethylen, Buten-1, Penten-1, Hexen-1 oder Octen-1 oder Gemische dieser verwendet. Bevorzugt sind Ethylen und Buten-1.

Die Herstellung dieser Propylenocopolymerisate erfolgt durch Polymerisation mit Hilfe von Ziegler-Natta-Katalysatoren, vorzugsweise in der Gasphase mit den in der Technik gebräuchlichen Polymerisationsreaktoren. Allgemein sind Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen bekannt und werden in "Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 19, Seiten 167 bis 226, beschrieben.

Das zur Laserbeschriftung geeignete Polyolefin kann weiterhin übliche Zusatzstoffe oder Pigmente enthalten. Beispiele von anorganischen Pigmenten, die eine Verfärbung verursachen, sind Weißpigmente, wie Titanoxid, Zinkoxid, Antimontrioxid, Zinksulfid, Lithopone, basisches Bleikarbonat, basisches Bleisulfat oder basisches Bleisilicat, ferner Metalloxide, wie Eisenoxide, Chromoxide, Nickelantimontitanat, Chromantimontitanat, Manganblau, Manganviolett, Kobaltblau, Kobaltchromblau, Kobaltnickelgrau oder Ultramarinblau, Berlinerblau, Bleichromate, Bleisulfochromate, Molybdatorange, Molybdatrot, Metallsulfide, wie Cadmiumsulfid, Arsendisulfid, Antimontrisulfid oder Cadmiumsulfoselenide, Zirkoniumsilicate wie Zirkoniumvanadiumblau und Zirkoniumpraseodymgelb, ferner Ruß oder Graphit in kleinen Konzentrationen.

Beispiele organischer Pigmente sind Azo-, Azomethin-, Methin-Anthrachinon-, Indanthron-, Pyranthron-, Flavonthron-, Benzanthron-, Phtalocyanin-, Perylen-, Dioxazin-, Thioindigo-Isoindolin-, Isoindolinon-, Chinacridon-, Pyrrolopyrrol- oder Chinophthalonpigmente sowie Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen oder Metallsalzen von Azoverbindungen.

Die Polyolefine können weiterhin auch Füllstoffe enthalten, wie Kaolin, Glimmer, Feldspate, Wollastonit, Aluminiumsilicat, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Kreide, Calcit und Dolomit. Weiterhin können Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Flammenschutzmittel, Hitzestabilisatoren, Glasfasern oder Verarbeitungsmittel, welche bei der Verarbeitung von Kunststoffen üblich sind, eingesetzt werden.

Das Polyolefin für die Trägerschicht kann weiterhin auch als Konzentrat (Masterbatch) hergestellt werden. Es besitzt dann entsprechend höhere Zusätze des erfindungsgemäßen Zuschlagstoffes, die in für Masterbatch üblichen Bereichen von 20 bis 80 Gew% liegen. Dieses Masterbatch wird dann vor der Erzeugung von Folien mit einem Polyolefin gemischt, so daß die notwendigen Konzentrationen des Zuschlagstoffes von 0,05 bis 10 Gew% in der Gesamtmenge erreicht werden.

Die Energiestrahlung des verwendeten Lasers liegt bevorzugt im Bereich einer Wellenlänge im fernen IR. In bevorzugter Weise liegt die Energiestrahlung des verwendeten Lasers bei einer Wellenlänge von 9300 oder 10.600 nm. Es wird besonders bevorzugt ein Laser mit gepulstem Licht verwendet, wobei mit einer Energiedichte von 1 bis 10 J/cm<sup>2</sup>, bevorzugt 2,5 bis 8 J/cm<sup>2</sup>, bestrahlt wird. Die Bestrahlung des erfindungsgemäßen Polymermaterials erfolgt in bevorzugter Weise über ein optisches System aus Spiegel, Maske und Linse.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich hervorragende Beschriftungen insbesondere auf naturfarbenen Polyolefinmehrschichtfolien in weiß oder grau erzielen. Die Polyolefine können jedoch auch eingefärbt sein mit verschiedenen üblichen Pigmenten oder Farbstoffen. Bei der Laserbeschriftung wird dann im allgemeinen eine Aufhellung des Farbstoffes erzielt, deren Aufhellungsgrad durch die Energiedichte der verwendeten Laserstrahlung beeinflußt werden kann.

Gegenüber bisherigen bekannten Laserbeschriftungsverfahren für Folien besitzt das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß es bei der Bestrahlung durch die Deckschicht der mehrschichtigen Folie hindurch zu keiner Veränderung der Oberfläche der laserbeschrifteten Folie kommt und damit die eingangs erwähnten Nachteile der Verfahren des Standes der Technik vollständig vermieden werden. Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Beschriftungen sind erheblich verschleißfester und können ohne weiteres auch für Verpackungen im Lebensmittelbereich eingesetzt werden, da es hierbei nicht zu einer Aufrauung der Oberfläche der Folien kommt. Die erzielten Beschriftungen sind ferner kontrastreich, kantenscharf, abriebfest und lösungsmittelfest.

Der Einsatz für das erfindungsgemäße Beschriftungsverfahren ist vorgesehen für Folienverpackungen aus Polyolefinen, insbesondere für Lebensmittelverpackungen, beispielsweise Folien, die zur Fleischverpackung verwendet werden. Das erfindungsgemäße Laserbeschriftungsverfahren kann beispielsweise auch an laufenden Abfüllstraßen im Abfülltakt z. B. Abpackdaten, Verfallsdaten, Barcodes und andere Daten aufdrucken. Da die erfindungsgemäßen Zuschlagstoffe im sichtbaren Licht keinen farbgebenden Einfluß besitzen, können damit ausgerüstete Folien mit Farbmitteln beliebig überfärbt werden, wobei die Farbintensität über die Zugabe des Farbmittels leicht abstuftbar ist.

Die nachfolgenden Figuren zeigen laserbestrahlte Folien, die mit dem herkömmlichen Verfahren gemäß DE 195 25 958.0 bestrahlt wurden und Folien, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren bestrahlt wurden.

Fig. 1 zeigt eine REM-Aufnahme des Querschnitts eines Sprödbruchs einer mehrschichtigen Folie, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde. Auf der Aufnahme ist zu erkennen, daß die Oberflächen der Folie unverändert sind und lediglich im mittleren Teil, wo sich die laserbeschriftbare Basisschicht befindet, eine Aufschäumung zu erkennen ist.

Die Fig. 2 zeigt eine REM-Aufnahme eines Sprödbruchs einer laserbeschrifteten Folie des Standes der Technik in der Aufsicht. Die Fig. 3 zeigt eine REM-Aufnahme eines Sprödbruchs derselben Folie des Standes der Technik im Querschnitt. Hier ist deutlich zu erkennen, daß es an der Oberfläche der Schicht zu einer Aufschäumung und Aufrauung kommt, so daß Schmutzpartikel oder Bakterien in die Folienoberfläche eindringen können.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

## BEISPIELE

### Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine einschichtige Folie aus Polyethylen (Escorene® LD-100 BW auf einer Folien-Gießanlage der Firma Leistritz, Nürnberg hergestellt. Bei der Herstellung wurde als Zusatzstoff Cristobalitmehl in Form eines Masterbatches (50% Füllgrad) homogen in der Folie verteilt. Die Beschriftung erfolgte mit einem CO<sub>2</sub>-Laser, Typ Almark AL 861K der Firma Alltech GmbH & Co KG, Lübeck bei einer Wellenlänge von 9300 nm. Energiedichten von 3,5 J/cm<sup>2</sup> ergaben weiße deutliche Beschriftungen. REM-Aufnahmen an einem Folienquerschnitt zeigen die Fig. 2 und 3, wobei die Schrift als offenporige Schaumstruktur auf der Folienoberfläche zu erkennen ist. Die Oberfläche ist aufgeschäumt und rau.

### Beispiel 1

Als Probekörper wurde aus Polyethylen (Escorene® LD-100 BW) eine Folie mit mindestens drei Schichten auf einer Mehrschichtfolien-Gießanlage der Firma Leistritz, Nürnberg hergestellt. Die Folie war wie folgt aufgebaut: obere und untere Deckschicht je 20 µm stark ohne Zusatzstoff; in der mittleren Schicht, ebenfalls 20 µm stark, wurde als Zusatzstoff 2% Cristobalitmehl in Form eines Masterbatches (50% Füllgrad) homogen verteilt. Die Beschriftung erfolgte mit dem CO<sub>2</sub>-Laser gemäß Vergleichsbeispiel 1. Die Energiedichte von 3,5 J/cm<sup>2</sup> ergab deutliche Beschriftungen. Die REM-Aufnahme des Folienquerschnittes zeigt Fig. 1. Die Lage der Beschriftung als Schaumstruktur in der mittleren Schicht ist zu erkennen. Die beiden anderen Schichten, insbesondere die Oberfläche der Folien, waren nicht aufgeschäumt und nicht rau.

### Beispiel 2

Es wurde eine Folie wie in Beispiel 1 hergestellt. In die mittlere Schicht wurde als lasersensitives Additiv 0,5% eines oberflächenbehandelten Glimmers (Iridin 100® der Firma Merck, Darmstadt) eingearbeitet. Beschriftet wurde wie in Vergleichsbeispiel 1. Das Schriftbild ist in der mittleren Schicht ohne Aufschäumen der Oberfläche entstanden.

DE 196 30 478 A1

7

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Laserbeschriftung von gefärbten oder ungefärbten Folien mit mindestens einer Deckschicht und einer Basisschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie durch die Deckschicht mit Laserstrahlung bestrahlt wird, wobei die Deckschicht so gewählt wird, daß sie die verwendete Laserstrahlung nicht absorbiert und die Trägerschicht laserbeschriftbar ausgerüstet ist. 10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht aus Polymerisaten oder Copolymerisaten des Polyethylens, Polypropylens, Polybuten-1, Polyisobutylen, Poly-4-Methylpenten-1, Polyacetylen oder Polyamid besteht. 15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägerschicht aus einem Polyolefin und 0,05 bis 10 Gew% eines Zusatzstoffes ausgewählt aus der Gruppe Silikate und Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von 0,01 bis 100 µm besteht. 20
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff ausgewählt ist aus der Gruppe Siliciumdioxid in kristalliner oder amorpher Form, Glimmer, Feldspat, calcinierter Kaolin, Kaolin, Nephelinsyenit, Talkum, Calciumsilicathydrat, Kieselsäure, pyrogene oder gefällte Kieselsäure, Cristobalit, Diatomeenerde, Kieselgur, Mikro-Glaskugeln oder Gemische derselben. 25
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Laserbestrahlung ein Excimer-Laser, Neodym-YAG-Laser oder CO<sub>2</sub>-Laser eingesetzt wird. 30
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Färbung der Folie anorganische oder organische Pigmente oder polymerlösliche Farbstoffe eingesetzt werden. 35
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff für die Trägerschicht im Gemisch mit Polyolefin als Masterbatch eingesetzt wird. 40
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Folien mit einer Energiedichte von 1 bis 10 J/cm<sup>2</sup> bestrahlt werden.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Energiestrahlung des Lasers eine Wellenlänge von 10.600 nm oder 9.300 nm besitzt. 45

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

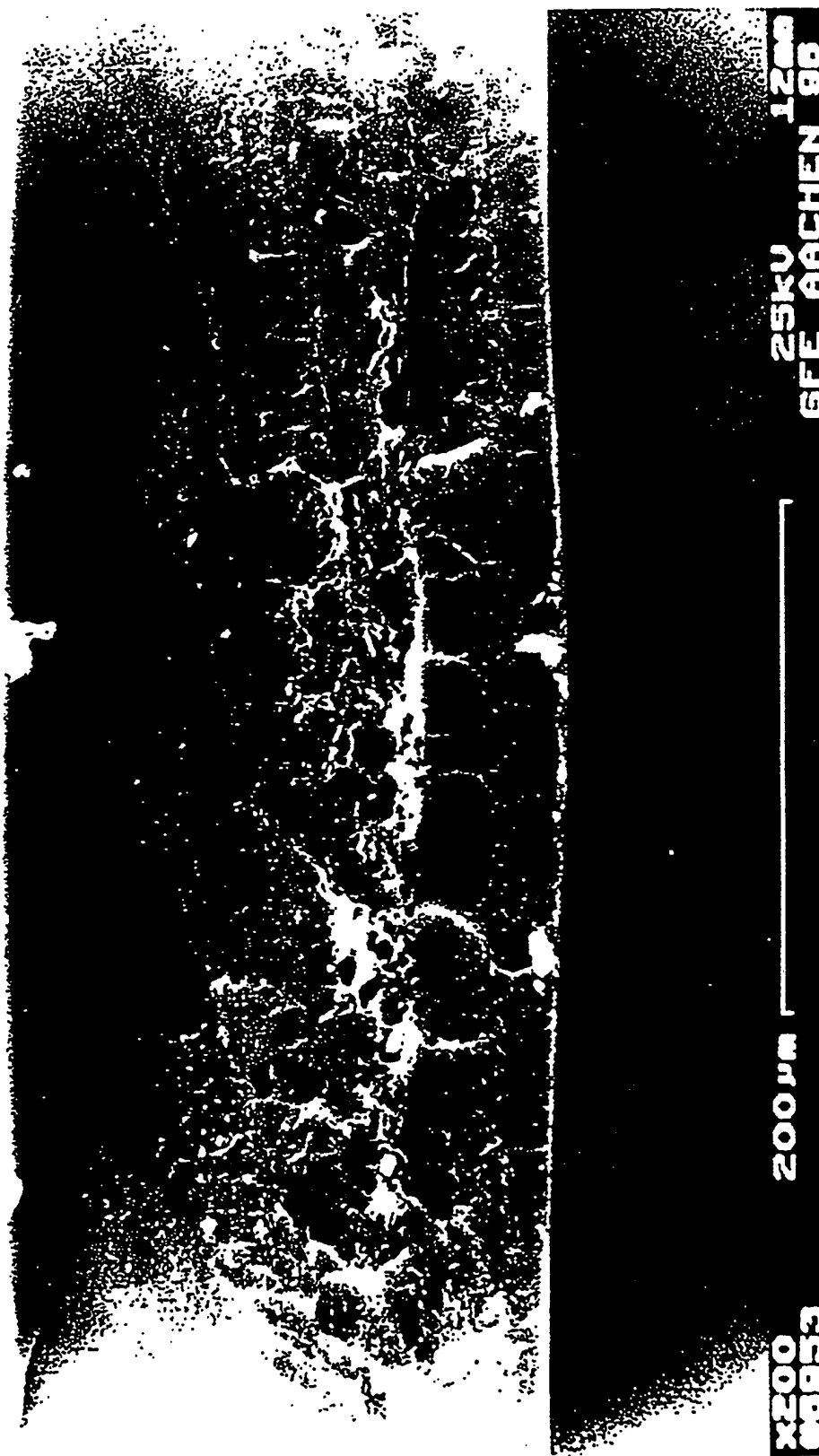
65

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Fig.: 1

Nummer:  
Int. Cl.<sup>6</sup>:  
Offenlegungstag:

DE 196 30 478 A1  
C 08 J 7/18  
29. Januar 1998



702 065/587

\* ZEICHNUNGEN SEITE 2

Nummer:  
Int. Cl. 6:  
Offenlegungstag:

DE 196 30 478 A1  
C 08 J 7/18  
29. Januar 1998

Fig.: 2





ZEICHNUNGEN SEITE 3

Nummer:  
Int. Cl.<sup>6</sup>:  
Offenlegungstag:

DE 196 30 478 A1  
C 08 J 7/18  
29. Januar 1998

Fig.: 3

